

L Number	Hits	Search Text	DB	Time stamp
1	28	(508/112).CCLS.	USPAT	2003/01/22 08:25
2	77	(508/113).CCLS.	USPAT	2003/01/22 08:25
3	62	(508/126).CCLS.	USPAT	2003/01/22 08:25
4	51	(508/128).CCLS.	USPAT	2003/01/22 08:25
5	53	(508/130).CCLS.	USPAT	2003/01/22 08:31
6	171	((508/113).CCLS.) or ((508/126).CCLS.) or ((508/128).CCLS.)	USPAT	2003/01/22 08:32
7	11	((508/113).CCLS.) or ((508/126).CCLS.) or ((508/128).CCLS.)) and fluorine	USPAT	2003/01/22 08:33
8	908	(427/130).CCLS.	USPAT	2003/01/22 08:34
9	1293	(427/131).CCLS.	USPAT	2003/01/22 08:34
10	581	(427/122).CCLS.	USPAT	2003/01/22 08:34
11	505	(427/577).CCLS.	USPAT	2003/01/22 08:35
12	2742	((427/130).CCLS.) or ((427/131).CCLS.) or ((427/122).CCLS.) or ((427/577).CCLS.)	USPAT	2003/01/22 08:35
13	105	((427/130).CCLS.) or ((427/131).CCLS.) or ((427/122).CCLS.) or ((427/577).CCLS.)) and dopant	USPAT	2003/01/22 09:00
14	2551	(428/408).CCLS.	USPAT	2003/01/22 09:00
15	69	((428/408).CCLS.) and ((doped or dopant or doping) with carbon)	USPAT	2003/01/22 09:02

09/901,802

WEST Search History

DATE: Wednesday, January 22, 2003

Set Name Query

side by side

Hit Count Set Name

result set

DB=USPT,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD; PLUR=YES; OP=ADJ

L7	L2 and magnetic.ab.	12	L7
L6	((doped or dopant or doping) with carbon) same (fluorine or fluorinated) same (Si or N)	88	L6
L5	l2 not l4	380	L5
	(4191735 4597844 4783361 4783368 4816291 4822466 4842937 4877677 4897829 4915977 4925701 4933058 4948388 4960643 4961958 4980021 4985051 4992298 5002899 5032243 5040501 5055318 5064801 5068148 5077103 5087434 5094915 5100424 5101288 5110577 5117299 5135808 5137784 5142390 5142785 5158828 5169579 5171732 5174983 5183602 5190807 5198285 5202571 5206083 5210430 5219769 5232568 5243199 5249554 5256483 5266409 5295305 5352493 5378527 5466431 5618619 5638251 5665326 5693305 5718976 5728465 5786068 5795648)! [pn]	128	L4
L3	L1 and L2	7	L3
L2	((doped or dopant or doping) with carbon) same (fluorine or fluorinated)	380	L2
L1	((428/408)!.CCLS.)	2794	L1

END OF SEARCH HISTORY

09/901,802

WEST

Generate Collection

L7: Entry 11 of 12

File: JPAB

May 18, 1990

PUB-NO: JP402130721A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02130721 A
TITLE: MAGNETIC DISK

PUBN-DATE: May 18, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHOHATA, NOBUAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NEC CORP

APPL-NO: JP63281322

APPL-DATE: November 9, 1988

US-CL-CURRENT: 427/128

INT-CL (IPC): G11B 5/82; G11B 5/72

ABSTRACT:

10 - 100 mm

PURPOSE: To improve wear resistance, the adhesive property to a recording medium and lubricity by successively laminating silicon films doped with phosphorus and hard amorphous carbon contg. hydrogen, silicon and fluorine to constitute protective films to be formed on surfaces.

CONSTITUTION: The magnetic disk 11 is constituted by providing the phosphorus- doped silicon films 14 nearly over the entire surface on the magnetic medium 13 provided on the surface of a substrate 12 and providing the hard amorphous carbon films contg. the hydrogen, silicon and fluorine thereon. The wear resistance, the adhesive property to the recording medium and the lubricity are improved in such a manner.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平2-130721

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月18日

G 11 B 5/82
5/727350-5D
7350-5D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 磁気ディスク

⑯ 特 願 昭63-281322

⑰ 出 願 昭63(1988)11月9日

⑱ 発 明 者 正 畑 伸 明 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
 ⑲ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 館野 千恵子

明 細 書

1. 発明の名称

磁気ディスク

2. 特許請求の範囲

(1) 表面に保護膜が形成された磁気ディスクにおいて、保護膜が、磁気ディスク基体上に形成された燐ドーブしたシリコン被膜と、該シリコン被膜上に形成された水素、シリコンおよびフッ素を含有する硬質非晶質炭素膜とからなることを特徴とする磁気ディスク。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は磁気ディスクに関し、さらに詳しくは基体との密着性に優れ、かつ硬度が高く、耐摩耗性と潤滑性とを兼ね備えた表面保護膜を有する磁気ディスクに関する。

〔従来の技術〕

磁気ディスクや磁気ヘッドは、磁気ディスク装置に組み込み、コンピュータ端末の情報記憶装置と

して広く用いられている。

このうち磁気ディスクは、アルミニウム等の金属ないしはプラスチック等の基板上に、フェライトや鉄、コバルト、ニッケルないしはこれらの化合物、またはネオジミウム、ガドリニウム、テルビウム等の希土類金属や、これらからなる磁性体を塗布法やスパッタ法等により薄い膜状に付着させて磁気記録媒体としたものが用いられている。

磁気ヘッドは種々の構造があるが、例えばアルミニウム粉末と炭化チタンとの混合粉末を板状に成形焼結した焼結基板上に、薄膜状でコイルやヨークを形成する薄膜磁気ヘッドが高密度磁気記録ヘッドとして採用されつつある。この磁気ヘッドは、記録媒体に書込まれた磁化の向きに応じた磁束の変化を信号として取出すもので、可能な限り磁気ディスク面に近づけて使用されるものである。この時、磁気ディスクは回転と停止を頻りに繰返し、その結果、磁気ヘッドと磁気ディスク面は互いに接触、摩擦を繰返す。このため、磁気ディスクの表面に発生する傷等から記録媒体を保護する

ための保護膜を必要とする。

保護膜の備えるべき要点は、耐摩耗性に優れていること、基板ないしは下地との密着性が高いこと、表面の潤滑性に優れていること等が挙げられる。膜の硬度は耐摩耗性の評価に用いることができ、硬度が高いほど耐摩耗性に優れている。密着性は、磁気ヘッドの接触時あるいは摩擦時に保護膜が剥離しないために重要で、磁気ディスク媒体の作製方法によってその表面性状が異なるために、媒体の表面性状にあった保護膜材料および作製方法を選択することが必要である。潤滑性は磁気ヘッドと磁気ディスク媒体との摩擦で生ずるトルクを小さくし、磁気ディスクの高速回転動作の安定性や信頼性を保つために重要である。

従来この保護膜としては、厚み 800 Å 程度の二酸化珪素 (SiO_2) やアルミナ (Al_2O_3) 等の氧化物や、窒化珪素 (Si_3N_4) ないしはカーボン膜等が用いられている。 SiO_2 や Al_2O_3 は通常シリコンやアルミニウムの有機金属化合物を溶媒中に溶解したものをコーティン

グ塗布し、乾燥後熱処理する方法や、アルゴンと酸素等の混合ガス中でスパッタリングするか、ないしは蒸着法で作られる。

カーボン膜は、特開昭52-90281号公報等に記載されているような炭素電極を用いた放電によって作られる炭素イオンビーム蒸着法、ないしは1980年発行のジャーナル・オブ・ノンクリスタリン・ソリッド誌 (Journal of Non Crystalline Solids), 第35および36巻, 435頁に記載されているような炭素の蒸発付着等の方法で作られていた。

磁気ディスク表面に炭素を主成分とする被膜を設けた例としては、例えば特願昭52-58140号にみられるように、磁性記録媒体の無い部分に炭素を主成分とする被膜を設けたり、磁気ヘッドとの衝突摩擦の生じやすい領域に被膜を厚くし、記憶領域ではその被膜を薄く設けた構成のものもある。この時、被膜の厚みは 500~1000 Å を記憶領域に、1000~10000 Å を磁気ヘッドが停止する領域に設けていた。

近年の高度に発達した情報処理技術は、ますます大容量の情報記録技術を必要としており、これに伴って高密度磁気記録媒体およびその表面保護膜技術は重要な位置を占めている。特に保護膜技術は一層薄膜化し、100 Å 以下の厚みを有するものであることが要望されている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上記従来の保護膜材料は、十分な硬度、密着性、耐摩耗性、潤滑性を有しておらず、例えばピッカース硬度の値は SiO_2 保護膜で、2000 Kg/mm²、アルミナで 3000 Kg/mm² であり、また、スパッタ法によるカーボン膜あるいは窒化珪素で 3000 Kg/mm² 程度で密着性も良好とはいえなかった。例えば磁気ヘッドを約 10 g 程度の荷重で膜表面に押付け、摩擦による傷の発生を調べる試験方法では、500 Km 程度の走行距離以内で摩耗傷が発生してしまうという問題があった。

また、保護膜の厚みも 500 Å 程度が最小厚みで、これ以下の膜厚では、その硬度、耐摩耗性や耐腐

食性は格段に低下してしまう欠陥を持っていた。このため、特願昭52-58140号にみられるような特殊の構造とする必要が生じ、加工技術上製造コストが高くなる問題点もあった。

本発明は以上述べたような従来の欠点を改善し、高硬度で、特に C-O-Ni-P 系の磁気記録媒体上に付着せしめた時、耐摩耗性および基体との密着性に優れ、かつ潤滑性も良好な表面保護膜を有する磁気ディスクを提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明は、表面に保護膜が形成された磁気ディスクにおいて、保護膜が、磁気ディスク基体上に形成された燐ドーブしたシリコン被膜と、該シリコン被膜上に形成された水素、シリコンおよびフッ素を含有する硬質非晶質炭素膜とからなることを特徴とする磁気ディスクである。

本発明における磁気ディスクは、その保護膜として、燐 (P) ドーブしたシリコン被膜層と、水素、シリコンおよびフッ素を含有する硬質非晶質炭素膜層の多層構造を用いることによって、記録

媒体との密着性に優れ、かつ硬度が高く、耐摩耗性と、潤滑性に優れた保護膜が形成されていることをその要旨とする。

本発明において、リンドープシリコン被膜中の炭含有量は、100 原子ppm ~ 1 原子%であることが好ましい。この範囲外となると、基体との密着性が悪くなる場合がある。また、最適の耐摩耗性を有するためには、硬質非晶質炭素膜中の水素、シリコンおよびフッ素の含有量は、それぞれ10~30 原子%、100 原子ppm ~ 0.1 原子%および 500~1000 原子ppm であることが好ましい。なお、上記元素中、フッ素の含有量が上記範囲外の場合には、摩擦係数が大きくなり、潤滑性も悪くなりやすい。

第1図は本発明の基本的構成を示す磁気ディスクの平面図(第1図(a))およびX-X'線による縦断面図(第1図(b))である。同図に基づいて本発明を説明すると、磁気ディスク11は、基板12の表面に設けられた磁気媒体層13上に、ほぼ全面にわたって、リンドープ・シリコン被膜14を設

け、その上に更に水素、シリコンおよびフッ素を含有する硬質非晶質炭素膜15を設けたものである。基板12としては、有機フィルムや、アルミニウム等の金属ないしは合金を用いることが可能であり、磁気記録媒体層13を保持できるものであれば特に材質は問題とならない。磁気記録媒体層13の厚みは、通常 10 μ m ないしはそれ以下の厚みとし、記録された情報を保持するために必要な厚みとされるものである。

リンドープ・シリコン被膜14と硬質非晶質炭素膜15を両者併せて保護膜と称する。保護膜の厚みは可能な限り薄くすることが望ましいことはいうまでもない。リンドープ・シリコン被膜14を形成する方法は、均質な被膜が形成される方法であれば特にその作製方法が制限されるものではない。蒸着やスパッタあるいはシリコン化合物、例えばシラン(SiH_4)の熱分解ないしはプラズマ気相化学析出法等も使用できる。磁気記録媒体層13とシリコン被膜14との密着性の良好な手法としては、プラズマを用いる手法が好ましい。

硬質非晶質炭素膜15は、例えば原料ガスとして水素で希釈した炭化水素ガスを用い、シリコンおよびフッ素は、シラン(SiH_4)、フッ化炭素(CF_4)等の形でガス状に混合させた混合気体を用いた直流グロー放電プラズマ気相合成法によって成膜することができる。硬質非晶質炭素膜15を直流グロー放電プラズマ気相合成法によって成膜した場合は、均一性に優れ、かつ表面平坦性の極めて良好な膜が形成できるので、この方法は特に望ましいものである。

[作用]

従来の炭素を主成分とする保護膜においては、特願昭52-58140号に見られる如く、記録媒体に直接付着させて用いているが、この方法では先に述べたように密着性が悪く、また付着させた炭素膜の均一性も良好とは言えなかった。この原因は、詳細については不明の点もあるが、炭素膜と記録媒体間の結合力が関係していると考えられ、二酸化珪素(SiO_2)やアルミナ(Al_2O_3)等の膜をシリコン被膜の代わりに用いても同様の事

態が発生し、密着性に問題がある。

通常メタン等の炭化水素と水素の混合ガスを直流グロー放電させることによって得られる膜は非晶質で、約 20 % 以上の水素を含有している。水素は炭素原子のダングリングボンドの部分に入り、炭素の結合を閉じることによって非晶質状態を安定化させている構造とされている。

本発明者らは、このような非晶質膜の高硬度化と潤滑性の良好な材料を得るために、種々の添加元素の添加効果について、炭素原子のダングリングボンドの一部を水素以外の金属元素または非金属元素で閉じることを意図して鋭意研究を進めた結果、特にC-O-Ni-P系の磁気記録媒体上で密着性の向上と高硬度化と潤滑性に効果的で、かつ表面平坦性に優れた膜材料として、リンドープしたシリコン被膜上に、シリコンおよびフッ素を添加した非晶質炭素膜を形成することで所望の性能をもつ磁気ディスク保護膜が得られることを見出した。

このシリコンおよびフッ素原子の添加による密

着性や潤滑性の向上と高硬度化のメカニズムについては、シリコンあるいはフッ素原子と炭素との結合や基板媒体元素と保護膜界面での化学結合が形成されることによっているものと考えられる。即ち、C-O-Ni-P系磁気記録媒体とリンドープ・シリコン被膜の界面、およびシリコン被膜と硬質非晶質炭素膜との界面において何らかの化学結合力が働き、例えばシリコンカーバイドないしはその不定比化合物 Si_xC 等が生成し、薄膜の密着性をよくする働きを生じさせているものと考えられる。実際、硬質非晶質炭素膜とシリコン層の界面に Si_xC のようなシリコンと炭素との合金層が形成されている場合に良好な結果が得られやすかった。

また硬質非晶質炭素膜の成膜を直流グロー放電プラズマ気相合成法によって行った場合には、主放電部分から離れた位置でのプラズマを利用するため、基板付近の電界強度が最適の値に制御でき、イオン衝撃等による基板の損傷や付着した膜のエッチング等の問題がなく、磁気ディスク保護膜と

27を通して、真空反応槽21内に導入する。側面に設置した電極24には正、および基板支持台22側は負の電位となるようにして上記圧力範囲にてグロー放電を発生させる。最も強いグロー放電は側面電極24に最も近い部分29で発生するが、上記のような配置とすることで基板上に弱電界のプラズマガスを表面付近にほぼ均一な厚みに作ることができる。

直流グロー放電は基体を設置していない側の電極を正極として数百ボルトの電圧を印加した。放電電流密度は $0.1 \sim 1 \text{ mA/cm}^2$ とした。反応ガスはメタンを用い、水素ガスによって1体積%~5体積%になるように流量で制御した。シリコンは水素で2体積%に希釈したシランガスを用いた。フッ素は同じく水素ガスで1体積%に希釈したフッ化炭素(CF_4)を用いた。圧力は $0.1 \sim 50 \text{ Torr}$ 、例えば $1 \sim 10 \text{ Torr}$ の範囲とし、基体の温度はほぼ室温とし、約5分間反応させた。

混合ガスは、上記の基板上に直流グロー放電によって発生した弱電界プラズマガス中で、励起分

しても実用可能な表面平坦性の極めて良好な膜が生成でき、また均一性にも優れたものが得られる。

[実施例]

次に本発明の実施例について図面を参照して詳細に説明する。

本実施例の磁気ディスクの作製には、まずアルミニウム合金基板上にC-O-Ni-P系の磁性媒体を成膜した上に、マグネトロンスパッタ法で約 80 \AA のリンドープ・シリコン被膜を形成した。次に硬質非晶質炭素膜の合成には第2図に示すような直流グロー放電プラズマ気相合成装置を用いた。

第2図において、真空反応槽21内に設置した基板支持台22上に基板25を設置し、直流電源23によって、基板支持台22の側面に設置した電極24との間に直流電圧を印加できるようにする。真空反応槽21内は排気装置26によって排気し、 0.1 Torr から 50 Torr 程度の真空度に保持する。原料ガスは、ポンプ28a~28d内に充填したものをガス供給口

解やイオン化を起し、直流電界中で加速を受けて基板表面に付着し、添加元素を均一に含有した非晶質炭素状態の保護膜となる。

この結果、得られた膜は厚み $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ で、均一な干渉色を呈しており、表面平坦性に優れた膜であることを示していた。膜が非晶質であることは、透過電子顕微鏡で確認した。炭素、水素、シリコン、リンおよびフッ素はイオンマイクロアナライザー、ラザフォード後方散乱法、プロトンリコイル検出法等によって含有量を評価した。

非晶質炭素膜中の水素の含有量が10原子%から30原子%、シリコンが100原子ppm~0.1原子%、フッ素が500~1000原子ppmの磁気ディスクについて膜硬度を評価したところ、ビッカース硬度で $8000 \sim 11000 \text{ Kg/mm}^2$ が得られた。

この値は従来の非晶質炭素膜の2~3倍の値で、しかも基体のC-O-Ni-P系の磁気記録媒体上での密着性の高い膜であった。

本実施例で得られた磁気ディスクの耐摩耗性は以下に述べる磁気ヘッドと磁気ディスクの接触摩

際試験法で評価した。即ち、磁気ヘッドとしてアルミニウムと炭化チタンからなる硬度 $H_V = 4000 \text{ Kg/mm}^2$ の焼結体基板を加工して作製し、磁気ディスク表面の保護膜上に荷重約 60 g で押付け、次に磁気ディスクを磁気ヘッドが浮上するまで高速回転させ、浮上後回転を停止し、再びヘッドをディスク面に接触させることを繰返すいわゆるコンタクトスタートストップ (CSS) 試験法では、10 万回後も摩耗痕跡が発生しなかった。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明の磁気ディスクは極めて硬度が高く、かつ耐摩耗性および記録媒体との密着性に優れていると共に、潤滑性も良好な保護膜を有しており、実用上極めて有益である。

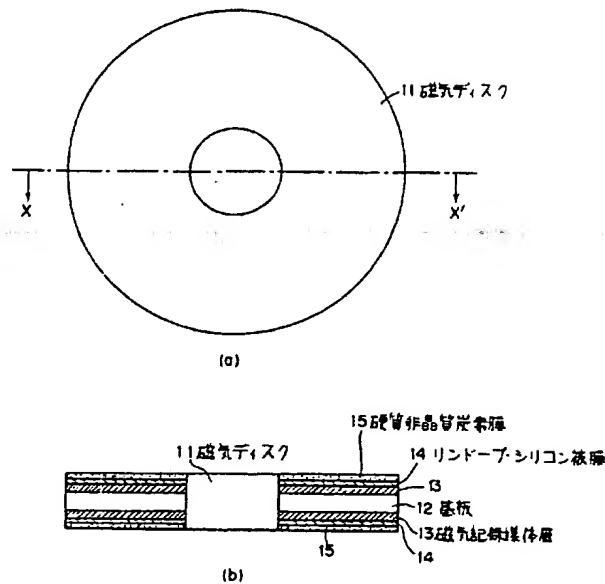
また、硬質非晶質炭素膜中に含有させる金属元素または非金属元素の種類および／または量によって基体との密着性も制御できるので、各種の基体に対しても応用が可能である等の効果を有する。

4. 図面の簡単な説明

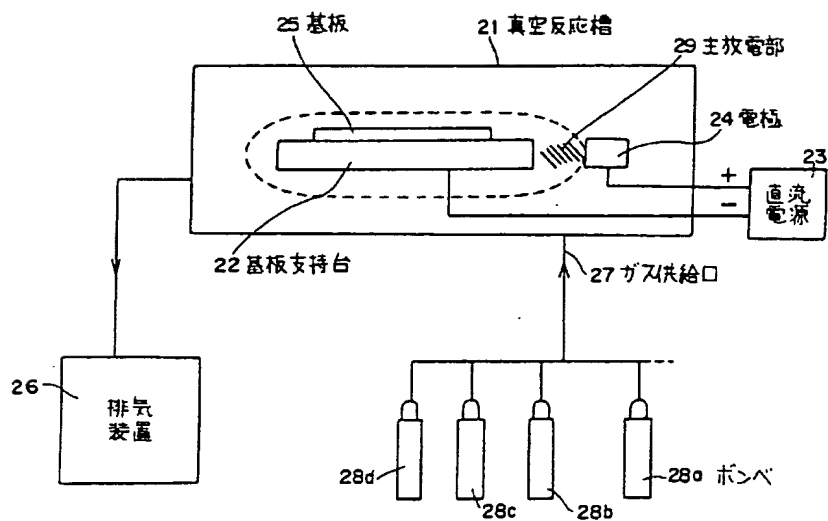
第 1 図は本発明の磁気ディスクを示したもので、第 1 図 (a) はその平面図、第 1 図 (b) は (a) における X-X' 線による断面図、第 2 図は本発明の磁気ディスクの作製に用いられる装置の一例の概略構成図である。

- | | |
|-----------------|-----------|
| 11…磁気ディスク | 12, 25…基板 |
| 13…磁気記録媒体層 | |
| 14…リンドープ・シリコン被膜 | |
| 15…硬質非晶質炭素膜 | |
| 21…真空反応槽 | 22…基板支持台 |
| 23…直流電源 | 24…電極 |
| 26…排気装置 | 27…ガス供給口 |
| 28a ~ 28d …ポンペ | 29…主放電部 |

代理人 弁理士 舘 野 千 恵 子



第 1 図



第 2 図